

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 13443**

(54) Procédé de désodorisation de gaz malodorants.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 L 9/01.

(22) Date de dépôt ..... 5 mai 1978, à 16 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées au Japon le 6 mai 1977,  
n. 52.329/1977 et le 25 novembre 1977, n. 141.836/1977 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 1-12-1978.

(71) Déposant : Société dite : TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour désodoriser un gaz malodorant contenant de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac et/ou des amines.

Dans certains lieux, tels qu'une usine d'engrais, une installation d'élimination des eaux d'égouts, une usine d'incinération, des lieux affectés aux animaux, etc., des gaz malodorants contenant de l'hydrogène sulfuré, des mercaptans et autres composés du soufre, et des composés de l'azote tels que l'ammoniac et des amines, par exemple, sont produits inévitablement. Néanmoins un certain nombre de procédés ont été mis au point pour éliminer par adsorption les composants malodorants des gaz au moyen de charbon actif. Bien que le charbon actif ordinaire adsorbe les composés du soufre, qui sont parmi les composants malodorants, il n'adsorbe pratiquement pas, cependant, l'ammoniac et les amines, spécialement les amines inférieures, faisant ainsi preuve d'un manque pour enlever complètement les mauvaises odeurs à ces gaz, dans la mesure où le charbon actif seul est utilisé. En vue d'éliminer tous les composants ayant de mauvaises odeurs, on a proposé d'utiliser du charbon actif en combinaison avec des adsorbants pour l'ammoniac et les amines. Puisque les adsorbants envisagés pour cette élimination de l'ammoniac et des amines sont ceux à base de charbon sulfoné, de sulfate de fer, etc., on rencontre des difficultés en ce qui concerne les capacités d'adsorption, la résistance à l'eau, etc., ce qui ne donne pas entièrement satisfaction.

La recherche entreprise par la demanderesse pour pallier ces inconvénients, a montré qu'au moyen d'un charbon actif sur lequel est déposé un composé métallique, choisi parmi les composés du vanadium, du molybdène et du tungstène, en présence d'oxygène, tout l'ammoniac, les amines et l'hydrogène sulfuré peuvent être enlevés à un gaz malodorant contenant ces composants même sans utiliser conjointement un adsorbant pour l'ammoniac et les amines.

La présente invention concerne, par conséquent, un procédé pour désodoriser un gaz malodorant, qui consiste à mettre en contact le gaz malodorant contenant (1) de l'ammoniac ou des amines et (2) de l'hydrogène sulfuré, avec du charbon actif sur lequel est déposé au moins un composé métallique, choisi parmi les composés du vanadium, du molybdène et du tungstène, en présence d'oxygène (désigné plus loin par charbon actif supportant un composé métallique).

Comme charbon actif sur lequel le composé métallique est à déposer, un charbon actif fabriqué à partir du charbon de bois, de

houille, du coke, de coquilles de noix de coco, de la résine ou de produit analogue par un procédé de fabrication classique pour le charbon actif et ayant une surface spécifique BET de 200 à 2 000  $\text{m}^2/\text{g}$  est utilisable. Un tamis moléculaire carboné dont les micropores ont des diamètres compris entre 4 et 6 Angströms, préparé par le procédé décrit dans la demande de brevet japonaise publiée n° 37036/1974 est également utilisable.

Dans le charbon actif supportant un composé métallique, utilisé dans la présente invention, les composés métalliques, (c'est-à-dire les composés de vanadium, de molybdène et de tungstène) sont supportés sous forme de leurs oxydes, de leurs acides oxo ou de leurs sels de l'acide oxo. D'une façon plus concrète, on peut mentionner les oxydes tels que :  $\text{V}_2\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , etc., les oxacides tels que  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , etc., les sels de métaux alcalins tels que  $\text{Na}_2\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{O}_2\text{V}$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{13}$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_{13}$ ,  $\text{K}_2\text{W}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , etc., et les sels d'ammonium tels que  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ , etc.

Le charbon actif supportant le composé métallique utilisé dans la présente invention peut être fabriqué avec le composé métallique déposé sur sa surface. Le procédé peut comprendre habituellement soit l'imprégnation, du charbon actif, soit la pulvérisation sur celui-ci d'une solution ou d'une suspension du composé métallique dans l'eau ou dans un solvant organique. Le mélange résultant est habituellement séché par chauffage, puis, si nécessaire, calciné.

Le charbon actif supportant un composé métallique peut aussi être fabriqué par mélange homogène du composé métallique avec la matière première devant constituer ledit charbon actif classique, par exemple, en mélangeant une suspension ou une solution du composé métallique dans l'eau, ou dans un solvant organique, avec la matière première, puis en carbonisant et en activant le mélange obtenu selon le procédé classique de fabrication du charbon actif.

La quantité dudit composé métallique qui doit être supportée par le charbon actif ne doit pas être inférieure à 1/5000 ou, de préférence, comprise entre 1/1000 et 1/5, exprimée en métal ou métaux, par rapport au poids du charbon actif.

La quantité de la solution ou de la suspension du composé métallique est habituellement comprise entre 0,5 et 1 fois en poids la quantité de charbon actif quand elle est pulvérisée et est habi-

tuellement comprise entre 2,5 et 10 fois en poids la quantité de charbon actif quand elle est appliquée par imprégnation.

La concentration de la solution ou de la suspension est calculée à partir de la quantité du composé métallique qui doit être  
5 déposée sur le charbon actif et de la quantité de la solution à utiliser pour la pulvérisation ou l'imprégnation.

La calcination est habituellement effectuée dans une atmosphère gazeuse éventuelle, par exemple dans un gaz inerte ou dans un gaz réducteur, à une température comprise entre 200 et 950°C pen-  
10 dant 0,5 à 40 heures.

En tant que charbon actif supportant un composé métallique de la présente invention, le charbon actif supportant l'oxyde du métal est avantageusement utilisé.

Le charbon actif sur lequel l'oxyde du métal est supporté,  
15 peut aussi être fabriqué en utilisant le composé métallique, transformable en oxyde par calcination, appliqué sur la surface du charbon actif puis en calcinant.

Comme exemples de ces composés métalliques transformables en oxyde, on peut mentionner les acides oxo, du métal, les sels d'am-  
20 monium mentionnés ci-dessus et les sulfates, tels que  $\text{VOSO}_4$ , etc.

Si un quelconque des composés métalliques transformables en oxyde par calcination est mélangé avec une matière première pour charbon actif, puis si le mélange est soumis à la carbonisation et à l'activation, le charbon actif comportant alors l'oxyde du métal  
25 est obtenu.

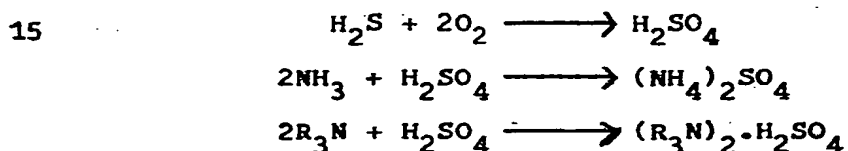
Les composants malodorants qui peuvent être éliminés par le procédé de la présente invention sont l'ammoniac, des amines et l'hydrogène sulfuré. Lesdites amines peuvent être par exemple des alkylamines, telles que méthylamine, éthylamine, propylamine, etc.;  
30 des dialkylamines telles que diméthylamine, diéthylamine, méthyléthylamine, etc.; des trialkylamines telles que triméthylamine, diméthyléthylamine, triéthylamine, etc.; l'hydrazine; des alkylènediamines, telles que méthylènediamine, etc.; l'hydroxylamine et des hydroxylalkylamines telles que méthanolamine, éthanolamine, etc.;  
35 des amines aromatiques telles que l'aniline et des composés hétérocycliques azotés tels que pyridine, pyrrole, indole, scatole, etc.

Quand les substances malodorantes telles que mercaptans, sulfures, hydrocarbures, aldéhydes, acides carboxyliques, phénols, etc. sont contenues dans le gaz malodorant en même temps que des compo-  
40 sants malodorants, c'est-à-dire ammoniac, amines et hydrogène sul-

furé, ces substances malodorantes peuvent aussi être éliminées par le procédé de la présente invention.

Si le charbon actif ordinaire ne supportant pas un quelconque composé métallique est utilisé, l'hydrogène sulfuré réagit avec l'oxygène et précipite sous forme de soufre élémentaire sur le charbon actif, entraînant ainsi la non-élimination de l'ammoniac et des amines.

Dans le procédé de la présente invention, un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et des amines est mis en contact avec ledit charbon actif supportant le composé métallique. Dans ce procédé, l'hydrogène sulfuré est oxydé en acide sulfurique qui, à son tour, réagit avec l'ammoniac et/ou les amines pour donner les sulfates correspondants qui sont adsorbés tels quels par le charbon actif. On a les réactions :



(où R est de l'hydrogène, un groupe alkyle ou groupe du même genre).

Donc, quand le gaz contient une quantité d'ammoniac et d'amine supérieure à la stoechiométrie, par rapport à sa teneur en hydrogène sulfuré, tout ne peut pas être transformé en sulfates. Autrement dit, les quantités desdits ammoniac et amines qui ne sont pas transformées en sulfates ne seront pas éliminées. Dans ce cas, si du gaz sulfureux ( $\text{SO}_2$ ) est ajouté au gaz malodorant, le premier gaz venant en contact avec le charbon actif réagit avec l'oxygène et l'eau pour se transformer en acide sulfurique. Donc, en ajoutant une quantité nécessaire de  $\text{SO}_2$ , l'ammoniac et les amines peuvent être complètement éliminés.

Comme on peut le voir d'après les formules des réactions données ci-dessus, le procédé de la présente invention doit être effectué en présence de l'oxygène. De plus, si  $\text{SO}_2$  est ajouté au gaz malodorant à traiter, 0,5 mole d'oxygène et 1 mole d'eau doivent être ajoutées par mole de  $\text{SO}_2$ . Un grand nombre de gaz malodorants contiennent les quantités adéquates d'oxygène et d'eau et ne nécessitent pas une addition spéciale de ces réactifs. Si toutefois, cette addition est nécessaire, cet apport d'oxygène et d'eau peut être obtenu en mélangeant le gaz malodorant avec de l'air chargé d'humidité par exemple.

En mettant en contact un gaz malodorant avec un charbon actif

supportant un composé métallique selon la présente invention, la vitesse spatiale du gaz peut être de l'ordre de 50 à 50 000  $\text{h}^{-1}$ , de préférence entre 200 et 15 000  $\text{h}^{-1}$ . La température de contact peut être de l'ordre de 0° à 150°C, et de préférence de 5° à 100°C. Le contact gaz/solide entre ledit gaz et le charbon actif peut être effectué par un quelconque des procédés à lit-moblie, lit-fluidisé, lit-fixe ou autre.

Le charbon actif utilisé pour éliminer les composants malodorants peut être régénéré par des procédés classiques tels que lavage par solvant, désorption thermique, ou analogue, et peut être ensuite réutilisé pour l'élimination des composants des gaz malodorants.

Le lavage par solvant peut être effectué au moyen de l'eau, d'une solution aqueuse de produit alcalin ou à l'aide d'un solvant organique. En particulier, parce que dans le procédé de la présente invention il ne se produit pas de soufre élémentaire, mais il se produit de l'acide sulfurique ou du sulfate sur la surface du charbon actif, celui-ci peut être facilement régénéré par lavage aqueux. Le lavage du charbon utilisé est effectué à une température de l'ordre de 20° à 90°C, en utilisant un poids de solvant égal au minimum à deux fois le poids du charbon.

Le procédé de désorption thermique est effectué à une température de l'ordre de 250° à 950°C, dans une atmosphère de gaz inerte tel que l'azote, le gaz carbonique, le gaz de houille, etc., dans une atmosphère de gaz réducteur, tel que l'oxyde de carbone, l'hydrogène, l'ammoniac, etc. ou la vapeur d'eau.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

#### EXEMPLE 1

##### Préparation du charbon actif comportant le composé métallique

Témoin :

A : charbon actif en granulés dont la surface spécifique BET est de 1 150  $\text{m}^2/\text{g}$

Présente invention :

B : charbon actif en granulés A sur lequel a été pulvérisé une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et calcinée à 400°C dans l'azote pendant une heure.

C : charbon actif en granulés A sur lequel a été pulvérisée une solution aqueuse de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  et séchée à 100°C.

D : charbon actif en granulés A sur lequel a été pulvérisée une solution aqueuse de  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  et séchée à 100°C.

La quantité de chaque composé métallique déposé sur les charbons actifs B, C et D est de 1 % en poids, exprimé en métal.

#### 5 Elimination de composants malodorants.

Le charbon actif A et chacun des charbons actifs supportant le composé métallique B, C et D, est empilé dans une colonne de 4,1 cm de diamètre, et de l'air (température : 25°C; humidité relative : 80 %) contenant 35 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , 15 ppm de  $\text{NH}_3$  et 5 ppm de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  est passé à travers la colonne avec une vitesse linéaire de 40 cm/seconde pour mesurer la quantité éliminée, en pourcent, de chacun des gaz  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Les résultats sont mentionnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

15

20

25

	Pourcentage de $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ et $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ éliminé au bout de :					
	5 heures			10 heures		
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Témoin :						
Charbon actif A non traité	100	54	60	100	25	53
Présente invention						
charbon B supportant V	100	100	100	100	100	100
charbon C supportant Mo	100	100	100	100	100	100
charbon D supportant W	100	100	100	100	100	100

30

#### EXEMPLE 2

Le charbon actif A et chacun des charbons supportant les composés V, Mo et W (B, C et D) sont empilés dans une colonne de 4,1 cm de diamètre, et de l'air (température : 25°C; humidité relative : 80 %) contenant 35 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , 5 ppm de  $\text{CH}_3\text{SH}$ , 10 ppm de  $\text{NH}_3$  et 5 ppm de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  traverse la colonne à une vitesse linéaire de 40 cm/seconde, pour déterminer la quantité éliminée en pourcent de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Les résultats sont établis dans le tableau 2.

35

TABLEAU 2

			Pourcentage de $H_2S$ , $CH_3SH$ , $NH_3$ et $(CH_3)_3N$ éliminés			
			$H_2S$	$CH_3SH$	$NH_3$	$(CH_3)_3N$
Témoin	charbon actif A non traité	5 h plus tard	100	97	59	63
		10 h " "	99	95	34	55
Présente invention	charbon B supportant V	5 h " "	100	100	100	100
		10 h " "	100	100	100	100
	charbon C supportant Mo	5 h " "	100	100	100	100
		10 h " "	100	100	100	100
	charbon D supportant W	5 h " "	100	100	100	100
		10 h " "	100	100	100	100



R E V E N D I C A T I O N S

5 1.- Procédé pour désodoriser les gaz malodorants, caracté-  
risé par le fait qu'il consiste à mettre en contact le gaz ma-  
lodorant contenant (1) l'ammoniac et/ou l'amine et (2) de l'hy-  
drogène sulfuré, avec le charbon actif sur lequel est déposé  
au moins un composé métallique choisi parmi des composés du va-  
nadium, du molybdène et du tungstène, en présence d'oxygène.

10 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le  
fait que le composé métallique est un oxyde.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le  
fait que le composé métallique est un composé du vanadium ou un  
composé du tungstène.

15 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le  
fait que le gaz malodorant est amené en contact avec le charbon  
actif à une température de l'ordre de 0° à 150°C.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

? S PN,AN=FR 2389381

1 PN=FR 2389381

0 AN=FR 2389381

S3

1 PN,AN=FR 2389381

? T 3/3,AB/ALL

3/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002069503

WPI Acc No: 1978-82574A/197846

Deodorising gases contg. ammonia and/or amine and hydrogen sulphide - by contact with active carbon carrying vanadium, molybdenum and/or tungsten cpd.

Patent Assignee: TAKEDA CHEM IND LTD (TAKE )

Inventor: AIBE T; ITOGA K

Number of Countries: 005 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2819933	A	19781109				197846 B
JP 53137089	A	19781130				197902
FR 2389381	A	19790105				197906
JP 54074271	A	19790614				197930
US 4212852	A	19800715				198031
GB 1602430	A	19811111				198146
JP 85002089	B	19850119				198507
JP 85004724	B	19850206				198509
DE 2819933	C	19890601				198922

Priority Applications (No Type Date): JP 77141836 A 19771125; JP 7752329 A 19770506; JP 7753329 A 19770506

Abstract (Basic): DE 2819933 A

Malodorous-smelling gases contg. (I) NH<sub>3</sub> and/or amines and (2) H<sub>2</sub>S are deodourised by contact with an active C carrying 1 metal cpd. (I), of V, Mo and/or W, in the presence of O<sub>2</sub>, at 0-150 degrees C.

In the presence of (I), H<sub>2</sub>S is oxidised to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, which reacts with the NH<sub>3</sub> and/or amines to form sulphates which are adsorbed on the active C; whereas without (I), H<sub>2</sub>S reacts with O<sub>2</sub> to ppte. S. The active C can be regenerated e.g. by washing with a solvent or with aq. media or by desorption at 250-950 degrees C in an inert gas atmos., and reused.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**